EL NITRATO

DE OXIDO DE PLATA

TESIS

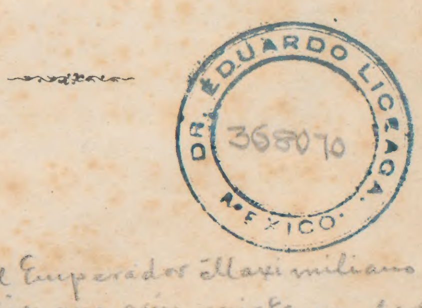
PRESENTADA POR FRANCISCO KASKA (*)

PARA

SU EXAMEN PROFESIONAL DE FARMACIA

Dedicada
á su estimado amigo

El Sr. D. Gumesindo Mendoza

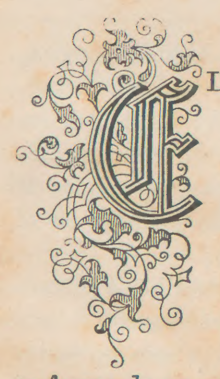


(*) Fué Médico del Emperador Maximiliano y fundó una botica que aún existe en las

MEXICO
IMPRENTA Y LITOGRAFIA ALEMANA
Calle del Coliseo Viejo núm. 21
ahora calle de Isabel la Católica
1874

NITRATO DE OXIDO DE PLATA

AgO, NO^5, Equival: 170.



L nitrato de plata se obtiene poniendo plata pura en una cápsula de porcelana, y tratando aquella con ácido nítrico puro y diluido, ayudando la reaccion por medio de un suave calor. Se descompone una parte del ácido nítrico, cediendo oxígeno á la plata para formar óxido de plata, y desprendiéndose bióxido de nitrógeno, el que al contacto con el oxígeno del aire, absorbe oxígeno y se convierte en ácido hyponítrico, que se desprende en forma de un vapor rojizo.

$3\ Ag + 4\ NO^5, HO =$

$3\ AgO, NO^5 + NO^2 + 4\ HO$

Cuando se disuelve la plata en ácido nítrico sin auxiliar la disolucion por medio del calor, todo el líquido toma un color azul, que proviene de la presencia del bióxido de nitrógeno, que obra sobre otra parte del ácido nítrico, trasformándose en ácido nitroso.

La solucion que se obtiene de cualquiera de los dos modos indicados, contiene nitrato de plata y ácido nítrico libre; se diluye con agua destilada, se filtra y se evapora.

El nitrato de plata se usa en dos modificaciones: ó cristalizado ó fundido.

Cuando se quiere obtener el nitrato cristalizado, entonces se evapora el líquido — sin que se deje hervir, hasta que se nota que se cubre la superficie del líquido de tiempo en tiempo con una película fina, la que de nuevo desaparece. Entonces se quita la cápsula de la lumbre y se deja cristalizar. Los cristales se reunen en un embudo de cristal, se dejan escurrir, se lavan con poca agua destilada para limpiarlos del agua madre, y se secan centrifugándolos ó extendiéndolos sobre papel secante. El agua madre se sigue evaporando para obtener otras cantidades de nitrato.

Para obtener el nitrato de plata fundido, se evapora la disolucion hasta la sequedad; se obtiene un polvo blanco, luego se funde, y así se mantiene hasta que la masa no hace espuma y se presenta como un líquido trasparente, claro-amarillo. Entonces se vierte esta masa líquida en los rieleros de fierro pulido (regularmente dorados) previamente calentados, de los que sale el nitrato en barras cilíndricas.

El nitrato de plata cristaliza al estado anhydro, bajo la forma de tablitas trasparentes, incoloras, del sistema rhombico; el nitrato fundido es de color blanco mate, quebradizo, y la quebradura es de aspecto cristalino radiado. El nitrato de plata tiene un peso específico de 4,355, se disuelve en una parte de agua fria y en media de agua caliente; es soluble en alcohol y éter, pero indisoluble en el ácido nítrico concentrado.

Su solucion no tiene accion sobre el papel tornasol. El nitrato puro no se altera — no ennegrece — en la luz, pero eso sucede si está en contacto con sustancias orgánicas; tiene un sabor amargo metálico; destruye las sustancias orgánicas, y las hace negras bajo la influencia de la luz.

Exponiendo el nitrato de plata al calor rojo, se descompone, desprendiendo oxígeno y ácido hyponítrico, dejando como resíduo la plata metálica.

Este es el modo de hacer nitrato de plata con la plata pura, pero esta no siempre se consigue, y entonces el farmacéutico ó fabrican-

te de nitrato tiene que hacerle con las platas del comercio, que no son puras, aplicando sus conocimientos químicos.

Para conseguir este objeto, describiré algunos métodos.

Las platas del comercio, de las que se hace regularmente uso en la fabricacion del nitrato, son:

1. La plata copella del apartado.
2. La plata de monedas.
3. La plata llamada de azogue, beneficiada por medio del patio, y
4. La plata de fundicion, obtenida de los metales por medio de fundicion en hornos.

La plata del apartado contiene una pequeña cantidad de cobre. Las monedas contienen cerca de 10 por 100 de cobre.

La plata beneficiada por el patio regularmente contiene oro, plomo, cobre, antimonio, bismuto, azogue; y la obtenida por el fuego en las fundiciones, contiene todas las impurezas de la última, con excepcion del azogue, pero en su lugar fierro.

Estas impurezas hacen la fabricacion de nitrato de plata puro algo difícil.

La que presenta menos dificultad es la plata copella del apartado, por la cantidad pequeña de cobre que contiene. Hay dos métodos para separarlo.

1.° Se disuelve la plata en ácido nítrico puro diluido, se filtra—si deja un resíduo—y se le añade un poco de óxido de plata. El óxido de plata se obtiene precipitando una cantidad pequeña de la disolucion de plata con potasa cáustica, se lava bien antes de ponerle al resto de la disolucion de plata, la cual contiene nitrato de óxido de cobre. El óxido de plata tiene mayor afinidad para el ácido nítrico, que el óxido de cobre, por consiguiente aquel desaloja al segundo que se precipita, y la nueva cantidad de nitrato de plata queda reunida al todo. En seguida se separa el óxido de cobre filtrando la solucion.

$AgO, NO^5 + KO + HO =$
$AgO + KO, NO^5 + HO.$
$AgO + CuO, NO^5 + HO =$
$AgO\ NO^5 + CuO.$

2.° Se separa el nitrato de cobre por medio del calor. La solucion se evapora hasta la sequedad, se funde y se aumenta algo el calor. Al calor de la fusion se descompone la sal de cobre antes de la de

plata, se desprende oxígeno y ácidos nitrosos, y el óxido de cobre queda. Cuando la masa líquida con el óxido de cobre no presenta un aspecto verdoso, sino solo gris, la reduccion del nitrato de cobre está concluida. Luego se deja enfriar la masa, se disuelve en agua destilada, se filtra y se evapora, añadiendo unas gotas de ácido nítrico.

El nitrato de plata cristaliza de sus soluciones concentradas con mas facilidad que el de cobre. Aprovechando estas dos propiedades se evapora solo al grado necesario. La cristalizacion se verifica solo en el nitrato de plata, el que se pone á escurrir, y luego se lava con una poca de agua. En el agua madre se queda disuelto el cobre. La plata contenida en las aguas se purifica, segun uno de los primeros modos:

Cuando se emplean monedas ó plata labrada, que contienen por lo menos 10 por 100 de cobre, se puede seguir uno de los siguientes métodos:

1.° Se disuelve la plata en ácido nítrico puro diluido. La solucion se aumenta á su triple volúmen con agua destilada, y despues de algunas horas se filtra en una botella de boca ancha ó un vaso de cristal.

El cobre, zinc y otros metales, pero sobre todo estos dos, reducen las sales de plata—como el nitrato, cloruro de plata; por tanto, si se colocan unas tiras de oja de cobre limpio en la solucion antes mencionada, y se calienta algo el líquido, entonces se precipita la plata dentro de poco tiempo. Se mueve algunas veces y se prueba con cloruro de sodio, hasta que ya no acuse nitrato de plata. Verificada la reduccion se sacan las tiras de cobre,—si no se han consumido, y se lavan con agua para quitarles la plata adherida. Esta plata reducida se acaba de purificar con agua destilada caliente, y en seguida se trata como la plata del apartado. Ella contiene una muy pequeña cantidad de cobre.

2.° Se disuelve la plata labrada ó monedas en ácido nítrico p: d: se evapora hasta la sequedad y se funde. La masa, por la cantidad grande de cobre que contiene, presenta en los lados de la cápsula un aspecto verde claro, en el fondo verde oscuro; entonces se aumenta el calor hasta que la masa entre en ebullicion, y se presentan los fenómenos explicados en la descomposicion del nitrato de cobre. La masa se mantiene fundida hasta que se nota que los bor-

des del líquido cambiaron el verde en negro, y sacando una cantidad pequeña con una varilla de cristal y observándola detenidamente contra la luz—que no tiene ya un color verde, sino negro.—Cuando se observa este color, la descomposicion del nitrato de cobre está concluida, como antes se ha dicho. Pero para asegurarse de la completa reduccion de la sal de cobre, se deja la masa todavía algun tiempo sobre la lumbre, se reduce tambien algo de plata, pero esta se obtiene de nuevo del cobre.

Se debe observar que los bordes superiores de la cápsula se cubren de una capa de nitrato de plata y cobre, la cual ensuciaria de nuevo la masa contenida en la cápsula, si se dejaria enfriar en ella. Tambien cuando se preparan grandes cantidades de nitrato, sucede que al enfriar la masa en la misma cápsula, se contrae y rompe la cápsula. Para evitar estos dos inconvenientes, se vierte la masa líquida en una cápsula de plata ú otra de porcelana, préviamente calentada. La masa negra, despues de que esté fria, se separa fácilmente de la cápsula y se disuelve en agua destilada. El óxido de cobre se separa por medio de una filtracion, y al líquido se añade algo de ácido nítrico puro y se evapora.

El producto es completamente blanco.

En contra de ese nitrato se dice, que á causa de la alta temperatura á que ha sido expuesto, el nitrato puede contener tambien nitrito de óxido de plata. Es verdad que por el medio de un calor suave se puede reducir una parte del nitrato de plata á nitrito. Pero este se descompone con mucha facilidad aun al calor de la ebullicion de sus soluciones, desprendiendo bióxido de nitrógeno y trasformándose en nitrato.

3.° La disolucion de plata ligada con cobre se diluye con agua destilada y se calienta á 75—87° C. Entonces se le añade poco á poco carbonato de cal pura (de todas maneras libre de cloro) hasta que se ha precipitado todo el cobre, lo que se ensaya con ferrocianuro de potasio; además, observando que mientras se precipita cobre, está saliendo ácido carbónico, el cual cesa cuando la descomposicion es concluida.

El precipitado contiene todo el cobre, que era disuelto en el líquido y absolutamente ninguna plata. Se separa el cobre del líquido que contiene nitrato de plata y nitrato de cal, y se le mezcla con otra disolucion de carbonato de sosa. El precipitado obtenido de

carbonato de óxido de plata y carbonato de cal, se separa del líquido, se lava con agua destilada, se seca y se expone al calor rojo.

El ácido carbónico se volatiza, la plata se separa como polvo y la cal se disuelve con ácido hidroclórico diluido. Lavada la plata con agua destilada, se disuelve en ácido nítrico, etc.

$AgO, NO^5 + CuO, NO^5 + CaO, CO^2 =$
$AgO, NO^5 + CaO, NO^5 + Cu$
$AgO, NO^5 + CaO, NO^5 + NaO, CO^2 =$
$AgO, CO^2 + CaO, CO^2 + Na.O, NO^5$
$AgO, CO^2 + CaO, CO^2 +$ calor rojo $=$
$Ag + CaO + CO^2$
$Ag + CaO + Cl\,H = Ag + Ca\,Cl + HO.$

4.ª El nitrato de óxido de cobre es soluble: el nitrato de óxido de plata insoluble en ácido nítrico concentrado.

Estas propiedades pueden aprovecharse para la separacion de las dos sales. Se disuelve moneda de plata ligada con cobre, en ácido nítrico diluido, puro, y se evapora el líquido hasta que esté tan concentrado que su consistencia se parezca á la del aceite. Entonces se mezcla con 3—4 partes—de la cantidad del líquido concentrado—con ácido nítrico concentrado.

El nitrato de plata, insoluble en el ácido nítrico concentrado, se precipita en cristales, mientras que el nitrato de cobre queda en el ácido disuelto. Los cristales se colocan en un embudo de cristal, y se obtienen, lavándolos dos ó tres veces con ácido nítrico concentrado, y luego con algo de agua, blancos y libres de nitrato de cobre.

Es necesario guardar el punto indicado en la condensacion del líquido: si se evapora hasta la sequedad, es muy difícil de separar las dos sales por la accion del ácido nítrico.

Para hacer uso de la plata, obtenida por el beneficio de el patio ó las fundiciones, que contienen cantidades pequeñas de oro, cobre, plomo, bismuto, antimonio, fierrro, zinc y azogue—se disuelve en el ácido nítrico, puro y diluido, se diluye despues de la completa disolucion con agua destilada, y se deja por algun tiempo, antes de filtrarla. El oro y óxido de antimonio quedan como resíduo. Despues de filtrada la solucion, se precipita con ácido hydroclorico. Es indispensable hacer uso del ácido hydroclorico y no de cloruro de sodio.

El nitrato de plata, contenido en el líquido, se precipita como clo-

ruro de plata, y los otros metales quedan en la disolucion por el agua regia diluida, que se formó con el ácido nítrico libre del nitrato de plata y el exceso de ácido hydroclorico. El precipitado de cloruro de plata se separa del líquido, se lava bien con agua destilada, caliente, y se reduce al estado metálico.

La reduccion se puede practicar de dos modos: por vía húmeda ó seca.

Para la reduccion por vía seca, se mezcla el cloruro de plata — bien seco — con carbonato de sosa, potasa ó cal, se le añade una pequeña cantidad de nitrato de potasa y borato de sosa, se coloca toda la mezcla en un crisol, que resista al fuego de una fragua, aumentado el calor por medio del fuelle. Por la accion del calor se verifican las reacciones y se desprende oxígeno y ácido carbónico.

$Ag\,Cl + CaO = Ag + Ca\,Cl + 0$

$Ag\,Cl + Na\,O\,Co^2 = Ag + Na\,Cl + O + CO^2$

El borato de sosa tiene el objeto de reunir la plata fundida en un regulo.

Es necesario menear algunas veces la masa semilíquida en el crisol; para eso es bueno usar varillas de porcelana sin barniz, porque las de fierro, si están algo oxidadas ensucian fácilmente la plata con el óxido.

Reducido el cloruro de plata, se hace caer la masa líquida de la altura de dos ó tres varas, á la agua, la que se mueve con una escoba para obtener la plata en granalla, la que despues se disuelve fácilmente en el ácido.

Esta operacion tiene el inconveniente de ser incómoda, y muchas veces hay pérdida de plata: la masa líquida sube y los granos de plata quedan pegados en los lados del crisol.

Preferible es la reduccion del cloruro de plata por la vía húmeda por medio del zinc.

Para este objeto se coloca una tira delgada, de plata pura, en un pedazo cilíndrico de zinc; se envuelve este en una vejiga húmeda, en forma de bolsa, y se coloca dentro de la papilla de cloruro de plata, el que está bien lavado y puesto en un vaso ámplio. La papilla de cloruro de plata se acídula con ácido sulfúrico, y entonces se mete la punta de la tira de plata en ella de manera que toque la superficie del cloruro de plata.

La reduccion de la plata comienza del lugar en donde está meti-

da la punta de la tira. Lo blanco del cloruro de plata se convierte en gris, la masa recibe una consistencia esponjosa, y esto se verifica poco á poco en toda la masa. Se nota fácilmente cuando está concluida la reaccion. Entonces se saca la vejiga con el zinc, y por medio de un chorrito de agua se le quita la plata que le está pegada.

La plata reducida presenta un polvo fino, gris, se lava primero con ácido sulfúrico diluido, para disolver el zinc que se ha precipitado en estado metálico por la accion galvánica, y luego con agua destilada caliente, hasta que el agua usada para lavar la plata reducida, no da ninguna reaccion de cloro con nitrato de plata.

La plata reducida por la accion galvánica contiene siempre, aunque se lava muy bien, huellas de cloro; pero disolviendo la plata en ácido nítrico diluido, se precipita como cloruro de plata y se separa por medio de una filtracion.

Cuando se ha comprado el nitrato de plata, y este contiene plomo, bismuto ó fierro, se pueden quitar estas impurezas del modo siguiente:

Se disuelve el nitrato en agua destilada, y se añade á la disolucion álcali. El álcali precipita al óxido de plata y los de los otros metales indicados de la solucion neutra. Añadiendo mas álcali, se disuelve el óxido de plata, mientras que los óxidos de los otros metales se quedan en el exceso del álcali indisueltos, y se separan por medio de una filtracion. Se evapora el líquido, y se observa que con los vapores se está desprendiendo el álcali, pero cuando está ya espeso, se desprende un humo blanco, muy denso, ocasionado por el álcali y el ácido nítrico libre, combinados acaso para nitrato de amoniaco.

Ahora, cuando ya no se desprende humo blanco, se encuentra el nitrato de plata en el estado líquido, para vaciarlo.

Cuando el farmacéutico compra plata labrada, ó la de azogue ó de fundicion, es necesario que la ensaye, porque muchas veces está mezclada con una cantidad bastante considerable de otros metales.

En seguida doy un método sencillo para ensayarla; pero es necesaria una balanza con la que se puedan pesar milígramos.

Se hace limadura con una parte de la plata, un poco mas de un gramo; se pesa de ella exactamente un gramo, y se disuelve en una pequeña cápsula de porcelana, en ácido nítrico puro diluido. En la

disolucion se pone un alambre de cobre, el que precipita toda la plata, calentando el líquido. Concluida la precipitacion, se saca el alambre de cobre, se lava para quitarle la plata que le está adherida; se lava bien la plata obtenida, se seca y se pesa, ó en la misma cápsula en la que se ha disuelto ó en un vidrio de reloj.

Todas esas disoluciones y evaporaciones es bueno hacerlas bajo la campana del laboratorio, para que se pueda observar la operacion, sin que esté molestado el que trabaja por los vapores que se desprenden.

Además, he observado que evaporando la disolucion del nitrato al aire libre, al fin de la operacion, antes de pasar del estado líquido al seco, se llena todo, aun á la distancia de unos cuantos pasos, de puntos negros.

Para obtener el nitrato de plata cristalizado, perfectamente seco y sin huellas de ácido nítrico libre, es indispensable de prepararlo de nitrato de plata fundido. Este se disuelve en agua destilada, se evapora la solucion y se sigue el trabajo ya explicado.

Cuando se compra nitrato de plata, es necesario ver si no contiene nitrato de plomo, de cobre ó de potasa.

El cobre, como óxido, hace el nitrato de plata negro, como sal, verde. En el primer caso deja, disuelto el nitrato, un resíduo negro. El ácido sulfúrico diluido lo disuelve, y da las reacciones de las sales de cobre.

El nitrato de plomo se precipita de una disolucion diluida con el ácido sulfúrico diluido.

Se disuelve una cantidad del nitrato, se añade ácido muriático en exceso, y se filtra. Si era mezclado con nitrato de potasa, evaporando el líquido se queda cloruro de potasio como resíduo.

El nitrato de plata es una sal de grande importancia por las muchas aplicaciones que tiene; pero sobre todo en la industria: la fotografía, la fabricacion de espejos, colorar los huesos que se destinan para hacer objetos de adorno; la medicina, etc.: pero en la mayor parte se necesita muy pura, y por esto he procurado señalar todos los métodos que me son conocidos, para que se elija el que á cada uno le sea mas fácil ejecutar.

México, Noviembre 1º de 1874.